

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/006278

International filing date: 31 March 2005 (31.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-160357  
Filing date: 28 May 2004 (28.05.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 21 April 2005 (21.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

01.4.2005

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年    5 月 2 8 日  
Date of Application:

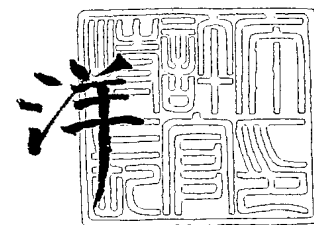
出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 1 6 0 3 5 7  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 4 - 1 6 0 3 5 7 ]

出      願      人            株 式 会 社 三 徳  
Applicant(s):

2 0 0 5 年    3 月    7 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 P04-311  
【提出日】 平成16年 5月28日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【発明者】  
    【住所又は居所】 兵庫県神戸市東灘区深江北町 4 - 1 4 - 3 4 株式会社三徳内  
    【氏名】 新谷 和雅  
【発明者】  
    【住所又は居所】 兵庫県神戸市東灘区深江北町 4 - 1 4 - 3 4 株式会社三徳内  
    【氏名】 村上 亮  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000176660  
    【氏名又は名称】 株式会社三徳  
【代理人】  
    【識別番号】 100081514  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 酒井 一  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100082692  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 蔵合 正博  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 007010  
    【納付金額】 16,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0019007

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

イットリウムを含む希土類金属元素からなる群より選択された少なくとも 1 種からなる R、ボロン及び鉄を含む残部 M からなる組成の合金溶湯を準備する工程 (A) と、

R-rich 相及び  $R_2Fe_{14}B$  系主相からなるデンドライトを含み、平均結晶粒径が  $50\ \mu m$  以上の合金組織を生成させる条件で前記合金溶湯を冷却ロールに供給して冷却凝固させる工程 (B) とを含み、

前記工程 (B) に用いる冷却ロールが、ロール表面に、前記デンドライトの生成を抑制する線状の凝固核生成抑制部と、前記デンドライトを生成させる線状の凝固核生成部とを各々複数有し、且つ前記凝固核生成抑制部の線幅が  $100\ \mu m$  より大きい領域を有することを特徴とする希土類磁石用原料合金鑄片の製造法。

**【請求項 2】**

前記凝固核生成部の線幅が  $30\ \mu m$  以下であることを特徴とする請求項 1 記載の製造法。

**【請求項 3】**

前記凝固核生成部が、銅、鉄、モリブデン、タングステン、ニッケルの純金属又は合金により形成されていることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の製造法。

**【請求項 4】**

前記凝固核生成抑制部が、前記凝固核生成部の熱伝導係数よりも  $20\ W/mK$  以上低い材料により形成されていることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項記載の製造法。

**【請求項 5】**

前記凝固核生成部が突起部であり、前記凝固核生成抑制部が前記突起部である凝固核生成部間に形成された凹部であることを特徴とする請求項 4 記載の製造法。

**【請求項 6】**

前記凝固核生成部が突起部であり、前記凝固核生成抑制部が前記突起部である凝固核生成部間に形成された凹部であり、且つ前記工程 (B) において合金溶湯を前記突起部に接触させ、前記凹部の少なくとも底部に接触させない条件で実施することを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項記載の製造法。

**【請求項 7】**

前記凝固核生成部が突起部であり、前記凝固核生成抑制部が前記突起部である凝固核生成部間に形成された凹部であり、前記突起部と前記凹部とが各々冷却ロールの回転方向に向かって形成されており、前記凹部の深さが、突起部の頂点を基準にして  $50\ \mu m$  より深く、且つ前記工程 (B) において合金溶湯を前記突起部に接触させ、前記凹部の少なくとも底部に接触させない条件で実施することを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項記載の製造法。

**【請求項 8】**

前記工程 (B) において合金溶湯を前記突起部に接触させ、前記凹部の少なくとも底部に接触させない条件が、不活性ガス雰囲気下、得られる合金鑄片の厚さが  $0.05\sim 2\ mm$  となるように冷却することを特徴とする請求項 6 又は 7 記載の製造法。

**【請求項 9】**

請求項 1～8 のいずれか 1 項記載の製造法により得られる合金鑄片であって、イットリウムを含む希土類金属元素からなる群より選択された少なくとも 1 種からなる R、ボロン及び鉄を含む残部 M を含み、R-rich 相及び  $R_2Fe_{14}B$  系主相からなるデンドライトを含む合金組織を含み、該合金組織における平均結晶粒径が  $50\ \mu m$  以上であり、且つ厚さが  $0.05\sim 2\ mm$  であることを特徴とする希土類磁石用合金鑄片。

**【請求項 10】**

前記 R-rich 相の平均間隔が  $1\sim 20\ \mu m$  であることを特徴とする請求項 9 記載の希土類磁石用合金鑄片。

**【請求項 11】**

請求項 9 又は 10 記載の希土類磁石用原料合金鑄片を含む希土類磁石用原料合金鑄片を

、粉碎、成形、焼結、時効処理して得られた希土類磁石。

【請求項 1 2】

冷却ロール表面に、冷却ロールの回転方向に形成された複数の線状の突起部と、該突起部間に形成された線状の凹部とを備え、前記凹部の線幅が  $100\mu\text{m}$  より大きく、前記凹部の深さが、前記突起部の頂点を基準にして  $50\mu\text{m}$  より深く、且つ前記突起部の頂点における線幅が  $30\mu\text{m}$  以下であることを特徴とする希土類合金鋳片製造用冷却ロール。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】希土類磁石用合金鑄片の製造法、希土類磁石用合金鑄片、希土類磁石及び冷却ロール

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、希土類磁石用合金鑄片の製造法、該方法により得られる希土類磁石用合金鑄片、該合金鑄片を用いた希土類磁石及び前記製造法に利用可能な冷却ロールに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

電子機器の小型化・軽量化を進めるにあたり、これらに用いられる磁石の更なる高磁気特性化が要望されている。なかでも磁束密度の高い $R_2Fe_{14}B$ 系の希土類焼結磁石の開発が活発に行われている。一般に $R_2Fe_{14}B$ 系の希土類焼結磁石は、原料を溶解、鑄造、粉碎した磁石原料合金を磁場成形、焼結、時効処理して得られる。

$R_2Fe_{14}B$ 系の希土類焼結磁石の製造にあたり、該磁石原料となる原料合金には、通常、比較的融点の低い希土類金属を多く含む相であるR-rich相と、 $R_2Fe_{14}B$ 相(以下2-14-1系主相と略記することがある)とが含まれる。そして、 $R_2Fe_{14}B$ 系の希土類焼結磁石の製造における原料合金の焼結の際、前記R-rich相は、溶融して液相となり、前記2-14-1系主相からなる粒子の間を埋めるよう働き、焼結性を向上させ、得られる焼結体の高密度化に寄与する。また凝固後、非磁性のR-rich相は、強磁性体の2-14-1系主相からなる粒子を被覆し、2-14-1系主相を磁氣的に絶縁して保磁力を高める役割を果たす。

このような焼結磁石を得るための原料合金の製造法としては、従来、ストリップキャストリング法等の急凝固法により、R-rich相が微細に分散した組織を有する合金を鑄造する方法が知られている(特許文献1)。

## 【0003】

特許文献1には、上述のような原料合金はR-rich相が微細分散されている為、粉碎性がよく、結果として焼結後、2-14-1系主相からなる粒子がR-rich相に均一に被覆された状態となり、磁気特性が向上することが記載されている。

本発明者等は、特願2004-103262において、R-rich相の間隔が小さく、かつ結晶粒が大きい組織を有する希土類磁石用合金鑄片を用いて作成した磁石の残留磁化及び保磁力が向上することを見出した。本発明者等はそのような合金鑄片をストリップキャストリング法において、冷却ロール面での凝固核発生数を減ずる方法を採用した場合に、結晶粒がロール面にほぼ垂直に成長する以外に、ある角度をもって成長し、R-rich相の間隔を小さく維持したまま、通常のストリップキャストリング法により成長する結晶粒よりも大きな結晶粒が得られることを確認した。本発明者は、凝固核の発生数の制御と共に凝固核の発生する位置を制御した場合、得られる合金鑄片の結晶粒は所望の大きさで、かつ均一となり、更なる磁石特性の向上が可能であること確認した。冷却ロールの表面性状を制御することにより、凝固核の発生する位置を制御することが可能であることを確認した。

冷却ロールについて、例えば特許文献2には、ガス抜き手段としてのガス流路を形成した冷却ロールが記載されている。該ガス流路の幅は実施例で $20\mu m$ 以下であり、しかも対象とする合金が、非晶質又は微結晶組織を得るものであるため、このような冷却ロールでは、R-rich相及び $R_2Fe_{14}B$ 系主相からなるデンドライトを含み、平均結晶粒径が $50\mu m$ 以上の合金組織を有する合金鑄片は得られない。

特許文献3には、Cr表面層に冷却ロールの周方向に伸びる溝を有し、軸を含む任意の断面において、溝同士の距離の平均が $100\sim 300\mu m$ であり、溝断面の凸部と凹部が滑らかにつながっており、さらには中心平均粗さが $0.07\sim 5\mu m$ であり、溝の深さが $1\sim 50\mu m$ である冷却ロールが記載されている。このような溝は、凸部と凹部が滑らかにつながっており、冷却ロールの表面積を増大し、溝内にも溶湯が侵入して溶湯との密着性を高める形態を有するため、このような冷却ロールを用いてもR-rich相及び $R_2Fe_{14}B$ 系主相からなるデンドライトを含み、平均結晶粒径が $50\mu m$ 以上の合金組織を有する合金鑄片は得られないし、このような合金については意図されていない。

特許文献4には、冷却ロール面に互いに交差する複数の線状の凹凸が形成され、十点平均粗さが $3\mu\text{m}$ 以上、 $30\mu\text{m}$ 以下である冷却ロールを用いて希土類磁石用合金薄片を製造することが記載されている。このような凹凸は、冷却ロール面側でランダムに発生するR-rich相が極端に微細な領域(微細R-rich相領域)の生成を抑制することができる。しかし、このような冷却ロールを用いてもR-rich相及び $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系主相からなるデンドライトを含み、平均結晶粒径が $50\mu\text{m}$ 以上の合金組織を得ることはできない。

【特許文献1】特許第2639609号公報

【特許文献2】特開2002-50507号公報

【特許文献3】特許第3248942号公報

【特許文献4】特開2004-43921号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の目的は、所望する結晶粒の大きさ、配向性、形状等を有する均質な合金組織を有する希土類磁石用原料合金鑄片の製造法、該製造法により得られる合金鑄片、該合金鑄片を用いた磁気特性に優れる $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系の希土類磁石、及び前記製造法において所望の合金鑄片を容易に得ることを可能にしうる冷却ロールを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

希土類磁石用含有合金鑄片は、鑄造後、主に粉砕した形状で使用される為、従来は合金組織の均一性とその特性への影響について検討されていなかった。本発明者は、凝固核の発生数の制御と共に凝固核の発生する位置を制御した場合、得られる合金鑄片における結晶粒の大きさ等の合金組織を均一化することが可能であることを確認した。また、冷却ロールの表面性状を制御することにより凝固核の発生する位置を制御することが可能で、特定の合金組織が得られることを見出し、本発明を完成した。

【0006】

本発明によれば、イットリウムを含む希土類金属元素からなる群より選択された少なくとも1種からなるR、ボロン及び鉄を含む残部Mからなる組成の合金溶湯を準備する工程(A)と、R-rich相及び $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系主相からなるデンドライトを含み、平均結晶粒径が $50\mu\text{m}$ 以上の合金組織を生成させる条件で前記合金溶湯を冷却ロールに供給して冷却凝固させる工程(B)とを含み、前記工程(B)に用いる冷却ロールが、ロール表面に、前記デンドライトの生成を抑制する線状の凝固核生成抑制部と、前記デンドライトを生成させる線状の凝固核生成部とを各々複数有し、且つ前記凝固核生成抑制部の線幅が $100\mu\text{m}$ より大きい領域を有することを特徴とする希土類磁石用原料合金鑄片の製造法が提供される。

また本発明によれば、前記製造法により得られる合金鑄片であって、イットリウムを含む希土類金属元素からなる群より選択された少なくとも1種からなるR、ボロン及び鉄を含む残部Mを含み、R-rich相及び $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系主相からなるデンドライトを含む合金組織を含み、該合金組織における平均結晶粒径が $50\mu\text{m}$ 以上であり、且つ厚さが $0.05\sim 2\text{mm}$ であることを特徴とする希土類磁石用合金鑄片が提供される。

更に本発明によれば、前記希土類磁石用原料合金鑄片を含む希土類磁石用原料合金鑄片を、粉砕、成形、焼結、時効処理して得られた希土類磁石が提供される。

更にまた本発明によれば、冷却ロール表面に、冷却ロールの回転方向に形成された複数の線状の突起部と、該突起部間に形成された線状の凹部とを備え、前記凹部の線幅が $100\mu\text{m}$ より大きく、前記凹部の深さが、前記突起部の頂点を基準にして $50\mu\text{m}$ より深く、且つ前記突起部の頂点における線幅が $30\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする希土類合金鑄片製造用冷却ロールが提供される。

【発明の効果】

【0007】

本発明の希土類磁石用原料合金鑄片の製造法では、前記工程(A)及び工程(B)を含み、

出証特2005-3019461

特に、工程(B)において特定の冷却ロールを用いて条件設定を行なうので、所望の合金組織を有する合金鋳片が得ることができ、該合金鋳片を用いることにより磁石特性に優れた希土類磁石を提供することができる。

また本発明の冷却ロールは、表面に特定の形態を有するので、本発明の製造法において簡便な条件制御により所望の合金組織を有する合金鋳片を容易に得ること等を可能にする。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

以下本発明を更に詳細に説明する。

本発明の希土類磁石用原料合金鋳片の製造法は、まず、イットリウムを含む希土類金属元素からなる群より選択された少なくとも1種からなるR、ボロン及び鉄を含む残部Mからなる組成の合金溶湯を準備する工程(A)を行なう。

希土類金属元素は、元素番号57から71のランタノイド及び元素番号39のイットリウムを意味する。Rは特に限定されないが、例えば、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、イットリウム、ガドリウム、テルビウム、ディスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、イッテルビウム又はこれらの2種以上の混合物等が好ましく挙げられる。

特に、Rとして、ガドリウム、テルビウム、ディスプロシウム、ホルミウム、エルビウム及びイッテルビウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の重希土類元素を含むことが好ましい。これらの重希土類元素は、磁石特性のうち主に保磁力を向上させることができる。中でもテルビウムはもっとも大きな効果を示す。しかし、テルビウムは高価であるため、コストと効果を考慮するとディスプロシウムを単体、またはガドリウム、テルビウム、ホルミウム等と共に用いることが好ましい。

Rの含有割合は27.0～33.0質量%が好ましい。Rが27.0質量%未満では、焼結体の緻密化に必要な液相量が不足して焼結体密度が低下し、磁気特性が低下するので好ましくない。一方、33.0質量%を超えると、焼結体内部のR-rich相の割合が高くなり、耐食性が低下し、また、必然的に2-14-1系主相の体積割合が少なくなるため、残留磁束密度が低下するので好ましくない。

本発明の製造法により得られる合金鋳片を単一合金法に用いる場合のRの含有割合は、29.0～33.0質量%が好ましく、2合金法の2-14-1系主相用合金として用いる場合のRの含有割合は27.0～29.0質量%が好ましい。

Rとして前記重希土類元素を用いる場合の含有割合は、通常0.2～15質量%、好ましくは1～15質量%、更に好ましくは3～15質量%である。重希土類元素の含有割合が15質量%を超えると高価になり、0.2質量%未満ではその効果が小さくなるので好ましくない。

【0009】

前記ボロンの含有割合は、0.94～1.30質量%が好ましい。ボロンが0.94質量%未満では、2-14-1系主相の割合が減少し、残留磁束密度が低下し、1.30質量%を超えると、B-rich相の割合が増加し、磁気特性及び耐食性が共に低下するので好ましくない。

【0010】

前記残部Mは、鉄を含む。残部M中の鉄の含有割合は、通常50質量%以上、好ましくは60質量%以上である。残部Mは、必要に応じて、鉄以外の遷移金属、珪素及び炭素からなる群より選ばれる少なくとも1種を含んでいても良く、また、酸素、窒素等の工業生産上における不可避不純分を含んでいても良い。

前記鉄以外の遷移金属は特に限定されないが、例えば、コバルト、アルミニウム、クロム、チタン、バナジウム、ジルコニウム、ハフニウム、マンガン、マグネシウム、銅、錫、タングステン、ニオブ及びガリウムからなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましく挙げられる。

【0011】

工程(A)において、前記合金溶湯は、例えば、原料を真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気



下、高周波溶融法により溶融する方法等により行うことができる。

本発明の製造方法では、R-rich相及び $R_2Fe_{14}B$ 系主相からなるデンドライトを含み、平均結晶粒径が $50\mu m$ 以上の合金組織を生成させる条件で前記合金溶湯を冷却ロールに供給して冷却凝固させる工程(B)を行なう。

工程(B)に用いる冷却ロールは、ロール表面に、前記デンドライトの生成を抑制する線状の凝固核生成抑制部と、前記デンドライトを生成させる線状の凝固核生成部とを各々複数有し、且つ前記凝固核生成抑制部の線幅が $100\mu m$ より大きい領域を有する。

#### 【0012】

前記冷却ロールにおいて、前記凝固核生成抑制部は、前記凝固核生成部に比較して熱伝導率を低くし、溶湯の凝固核発生がし難い態様とすることができる。例えば凝固核生成部は、従来より希土類金属含有合金の溶湯を冷却凝固する際に使用されている純銅で形成することができる。その場合、凝固核生成抑制部は、凝固核生成部の純銅より熱伝導率が低く、かつ希土類金属含有合金との反応性が低いものが使用できる。好ましくは、熱衝撃に強く、耐摩耗性に優れたものが使用できる。例えば、鉄、アルミ、チタン、ニッケル、マグネシウム等の純金属又はそれらを含有する合金等が使用できる。特に金属、合金に限定したものではなく、酸化物、炭化物、窒化物、ホウ化物等のセラミックスであっても前述の条件を満たす限り使用できる。

#### 【0013】

凝固核生成抑制部の熱伝導率は、凝固核生成部の熱伝導率より $20W/mK$ 以上低いことが好ましい。さらに好ましくは $100W/mK$ 以上低いことが好ましい。純銅の熱伝導率は $401W/mK$ であることから、凝固核生成部が純銅で形成される場合、凝固核生成抑制部には、クロム、ニッケル等の熱伝導率 $100W/mK$ 以下のものが好ましく使用できる。凝固核生成部は、銅、鉄( $80W/mK$ )、モリブデン( $138W/mK$ )、タングステン( $174W/mK$ )、ニッケル( $91W/mK$ )の純金属又は合金であることが好ましい。

凝固核生成部と凝固核生成抑制部は、例えば次のようにして、凝固核生成部となる材質のロール上に凝固核生成抑制部を形成することができる。

例えば、公知の方法により凝固核生成部となる部分をマスキングして、スパッタリング、溶射、めっき等により凝固核生成抑制部を形成する。又は、ロール全体に凝固核生成抑制部を上述の方法等で形成した後、凝固核生成部となる部分を切削等機械加工、レーザー加工したり、凝固核生成抑制部となる部分をマスキングして、化学エッチングすることで凝固核生成部を露出させてもよい。凝固核生成部と凝固核生成抑制部とを平坦に形成するため、予め凝固核生成部となる材質のロール上に凝固核生成抑制部となる部分を切削等機械加工、レーザー加工等でへこみを形成した後、上述の方法を行うことができる。

#### 【0014】

図1に、回転軸方向に平行でかつ軸を含むようにロールを切断した際の断面を模式的に示す。ここで、白い部分が凝固核生成部、黒い部分が凝固核生成抑制部である。この図は模式的に示したものであり、凝固核生成抑制部の線幅は、 $100\mu m$ より大きい領域を有するようにする必要がある、好ましくは $200\mu m$ より大きい領域、特に好ましくは $300\mu m$ より大きい領域を有するようにする。該線幅が $100\mu m$ より小さいと結晶粒を所望の大きさに成長させることができない。凝固核生成抑制部の幅の上限は特に規定しないが、 $3mm$ 程度が適当である。これ以上大きいと冷却ロール面の反対から雰囲気ガスによりランダムに凝固核が発生したり、冷却速度が遅く、偏析を生じたりして、得られる合金の均一性が損なわれる場合がある。

一方、凝固核生成部の線幅は、 $30\mu m$ 以下が好ましく、更には $5\mu m$ 以下が好ましい。

#### 【0015】

また、凝固核生成部と凝固核生成抑制部は、それぞれ冷却ロール面を回転方向に1周して同じ点に戻るよう形成してもよい。このような凝固核生成部と凝固核生成抑制部のパターンを示す模式図を図4に示す。凝固核生成部と凝固核生成抑制部は、それぞれ冷却口

ール面を回転方向に1周して同じ点に戻らずらせん状に形成してもよい。このような凝固核生成部と凝固核生成抑制部のパターンを示す模式図を図5に示す。更に、凝固核生成部と凝固核生成抑制部は、それぞれ連続している必要はなく、断続的なものであってもよい。線状とは特に直線状ということではなく、蛇行する等曲線状であってもよく、凝固核生成部と凝固核生成抑制部が一定のパターンを描く線上にある場合を意味する。前述の通り、凝固核生成部と凝固核生成抑制部は、断続的なものであってもよいことから、凝固核生成抑制部中に一定のパターンを描く線上に点状の凝固核生成部を形成したものであってもよい。その場合、凝固核生成部は凝固核生成抑制部中に島状に存在するようになる。

更に、線状の凝固核生成抑制部及び凝固核生成部が方向の異なる2以上のパターンにより形成されていてもよい。このような凝固核生成部と凝固核生成抑制部のパターンの模式図を図6に示す。

更にまた、線状の凝固核生成抑制部及び凝固核生成部が方向の異なる2以上のパターンが、互いに交差するように形成されていてもよい。このようなパターンの模式図を図7に示す。

尚、図4～図7において、図面の下方から上方に向かう方向がロールの回転方向である。

前記凝固核生成部と凝固核生成抑制部との熱伝導率の差に影響を与えない範囲で、ロール表面全体をめっき等により溶湯に対し耐摩耗性の高い材質や反応性の低い材質等で被覆することもできる。

#### 【0016】

前記凝固核生成部が突起部であり、前記凝固核生成抑制部が前記突起部である凝固核生成部間に形成された凹部であっても良い。

このような突起部と凹部とする場合には、突起部と凹部を形成する材料として、熱伝導率に差がある上述のような材料を用いることができる他、工程(B)における合金溶湯を突起部に接触させ、凹部の少なくとも低部に接触させない条件で実施する場合には、同一材料で形成されていても良い。

前記条件としては、合金溶湯を冷却ロールに接触させる際の雰囲気ガスを、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスとし、ガス圧を制御して、得られる合金鑄片の厚さが通常0.05～2mm、好ましくは0.2～0.8mmとなるように条件設定すれば良い。

#### 【0017】

前記凝固核生成部を突起部とする場合、該突起部は、例えば、冷却ロール表面に突起となる部分を残すように切削等機械加工して形成する方法、レーザー加工により突起部を形成する方法、突起となる部分をマスキングして、化学エッチングして形成する方法等により得ることができる。

図2、図3に回転軸方向に平行でかつ軸を含むようにロールを切断した際の断面であって、前記突起部及び凹部を形成した例を模式的に示す。

ここで、凹部の深さは、突起部と凹部とを上述の熱伝導率の異なる材料で形成する場合には特に限定されないが、同一材料や熱伝導率の差が小さい材料で形成する場合には、その深さを、工程(B)における合金溶湯を突起部に接触させ、凹部の少なくとも低部に接触させない条件とするために、突起部の頂点を基準に、50 $\mu$ mよりも深く、更には100 $\mu$ m以上深く、特に200 $\mu$ m以上深くすることが好ましい。50 $\mu$ m以下の深さでは、合金溶湯が凹部の低部に接触し、そこから凝固核が生成して所望の合金組織が得られないおそれがあるので好ましくない。

#### 【0018】

工程(B)において、最も容易に採用できる冷却ロールとしては、本発明の冷却ロールである、冷却ロール表面に、冷却ロールの回転方向に形成された複数の線状の突起部と、該突起部間に形成された線状の凹部とを備え、前記凹部の線幅が100 $\mu$ mより大きく、前記凹部の深さが、前記突起部の頂点を基準にして50 $\mu$ mより深く、且つ前記突起部の頂点における線幅が30 $\mu$ m以下である希土類合金鑄片製造用冷却ロールが挙げられる。ここで、線状の突起部及び凹部は、ロールの回転方向にらせん状に形成されていても良く、

また、必ずしも連続していなくても良い。

#### 【0019】

工程(B)は、単ロール法、双ロール法等のストリップキャスト法により行なうことができる。

工程(B)において冷却速度の制御は、溶湯の温度、供給量、周速度等を制御する公知の方法に準じて行われる。

合金溶湯をロールに供給してロールから合金鑄片が剥離するまでの冷却速度は、通常  $300 \sim 1 \times 10^5$  °C/秒、好ましくは  $400 \sim 1000$  °C/秒に制御して行うことができる。冷却速度が  $1 \times 10^5$  °C/秒より大きくなるとR-rich相の平均間隔が  $1 \mu\text{m}$  より小さくなり、チル晶が多く析出するので好ましくない。また、冷却速度が  $300$  °C/秒より小さくなるとR-rich相の平均間隔が  $20 \mu\text{m}$  より大きくなり、 $\alpha$ -Fe相が多く析出し、場合によっては粗大な $\alpha$ -Fe相が析出するので好ましくない。

#### 【0020】

合金溶湯をロールに供給する際には、タンディッシュを介して行うことができる。タンディッシュの配置は、溶湯が単ロールとタンディッシュとの間に十分なプールを形成するように回転軸より上方、単ロールの頂上部より下方の高さで、かつ回転方向に対して回転軸より後方の位置とすることが好ましい。また、タンディッシュはノズル形式でなく、溶湯の上部が開放された形式が好ましい。

#### 【0021】

合金溶湯の温度は、融点より  $20$  °C以上、特に  $100$  °C以上高くするのが好ましい。

合金溶湯の注湯法は、該溶湯がなるべく脈動しないように一定速度で、一定量を注湯できる方法が好ましい。例えば、特開平9-212243号公報に開示される注湯装置を用いることが好ましい。

#### 【0022】

本発明の製造法では、前記工程(B)の後、室温まで冷却する間に、加熱又は一定温度に保持して行う熱処理を行ってもよい。しかし、前記熱処理が高温すぎたり、長時間になるとR-rich相の平均間隔が大きくなりすぎたり、R-rich相が偏析することがあり、磁気特性の低下を招くことがある。また、熱処理は、合金鑄片が一旦室温付近に冷却された後、加熱することにより行うこともできる。

#### 【0023】

本発明の希土類磁石用合金鑄片は、前記本発明の製造法により得られる、R-rich相及び2-14-1系主相からなるデンドライトを含む合金組織を有し、 $50 \mu\text{m}$ 以上の平均結晶粒径を有する。通常、結晶粒の平均結晶粒径は  $70 \mu\text{m}$ 以上、特に  $90 \mu\text{m}$ 以上が好ましい。特に上限は規定されないが通常  $300 \mu\text{m}$ 程度である。該平均結晶粒径が  $300 \mu\text{m}$ を超えると、粉碎性に問題を生じる粗大な $\alpha$ -Feが発生する場合があるので好ましくない。

合金鑄片の厚さは、 $0.05 \sim 2 \text{ mm}$ 、特に  $0.2 \sim 0.8 \text{ mm}$ が好ましい。 $0.05 \sim 2 \text{ mm}$ の範囲外では、結晶粒が所望する大きさにならなかったり、冷却速度が遅くなる場合がある。

#### 【0024】

本発明の合金鑄片において、R-rich相の平均間隔は、通常  $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $3 \sim 8 \mu\text{m}$ である。このようにR-rich相の平均間隔を小さくすると、例えば、焼結磁石製造時に合金鑄片を平均粒子径  $3 \sim 7 \mu\text{m}$ 程度に微粉碎した際、単一の粉末粒子内にR-rich相を含有する粉末粒子の割合を高くすることができる。このような粉末粒子を用いて焼結磁石を製造すると、焼結時にR-rich相が均一に分散して液相となり、2-14-1系主相からなる粒子間に効果的に広がり、得られる焼結磁石の密度が上がり、残留磁束密度が向上する。また、2-14-1系主相からなる粒子表面がR-rich相により被覆されることにより、粒子界面をクリーニングする効果、及び粒子同士の接触が分断される為、焼結時の異常粒成長が抑制される効果により、保磁力が向上する。

R-rich相の平均間隔が  $20 \mu\text{m}$ より大きくなると、例えば、合金鑄片を平均粒子径  $3 \sim 7 \mu\text{m}$ 程度に微粉碎した際、単一の粉末粒子内にR-rich相を含有する粉末粒子の割合が低

くなる。このような粉末粒子を用いて焼結磁石を製造すると、焼結時にR-rich相が偏析して液相となり、2-14-1系主相からなる粒子間に十分に広がらず、密度が上がりにくい。その結果、残留磁束密度が低くなる。また密度を上げるため、高温又は長時間の焼結を行うと、2-14-1系主相からなる粒子が異常に粒成長し、保磁力が十分に得られない。またR-rich相の平均間隔が $1\mu\text{m}$ より小さくなると、微粉碎時、著しく微粉化する部分が生じ、酸化されやすく、残留磁束密度が低下するので好ましくない。

#### 【0025】

後述する実施例1及び比較例1において得られた希土類磁石用原料合金鑄片の組織を光学顕微鏡により観察した合金組織写真の写しをそれぞれ図8及び図10に、偏光顕微鏡により観察した合金組織写真の写しをそれぞれ図9及び図11に示す。図8及び図10においてR-rich相は、線状もしくは島状に黒く見える部分である。また、図8及び図10で白く見える部分が2-14-1系主相からなるデンドライトである。このようにR-rich相は、2-14-1系主相からなるデンドライトを取り囲むように存在する。図9及び図11において結晶粒は、同じ色調で見える部分である。近接するデンドライトの結晶方位がほぼ同一に揃っている場合、その部分が上述の結晶粒として観察される。

#### 【0026】

本発明において前記R-rich相の平均間隔は、次の方法により求めることができる。

まず、希土類磁石用原料合金鑄片のロール回転軸方向に垂直な厚さ方向の断面を研磨後、硝酸でエッチングし、光学顕微鏡により組織撮影する。上述の通りR-rich相は2-14-1系主相からなるデンドライトを囲むように存在している。R-rich相は、通常は線状に存在するが、鑄造過程の熱履歴等によっては島状に存在する場合もある。合金鑄片の厚さ方向の断面中央位置で断面の幅方向に $400\mu\text{m}$ に相当する線分を引き、その線分を横切るR-rich相の点数を数え、断面の幅方向に引いた線分の長さ( $400\mu\text{m}$ )をR-rich相の点数で割る。20個以上の合金鑄片について同様にして値を求め、それらの平均値をR-rich相の平均間隔とした。R-rich相が島状に存在しても、それらが明らかに線をなすように連続して存在する場合は、それらの島状のR-rich相をつなぎ、線状のR-rich相と同様に考える。

#### 【0027】

本発明において前記平均結晶粒径は、次の方法で求めたものである。

希土類磁石用原料合金鑄片のロール回転軸方向に垂直な厚さ方向の断面を研磨後、偏光顕微鏡により組織撮影する。得られた写真より合金鑄片の厚さ方向の断面中央位置で断面の幅方向に $1000\mu\text{m}$ に相当する線分を引き、その線分を横切る粒界の点数を数え、断面の幅方向に引いた線分の長さ( $1000\mu\text{m}$ )を粒界の点数で割るという方法で、10個以上の合金鑄片について同様にして値を求め、それらの平均値を平均結晶粒径とした。

#### 【0028】

本発明の希土類磁石用原料合金鑄片において、前記2-14-1系主相の体積率は、通常85%以上、特に90%以上が好ましい。該2-14-1系主相の体積率が85%未満では、R-rich相の体積割合が多くなり残留磁化が低下するので好ましくない。

2-14-1系主相の体積率は、合金鑄片の厚さ方向の断面組織におけるEPMAのComposition像を画像解析することにより求められる面積率とした。

#### 【0029】

本発明の希土類磁石用原料合金鑄片は、 $\alpha\text{-Fe}$ 相を含有しない方が好ましいが、粉碎性に大きな悪影響を及ぼさない範囲で含有していてもよい。通常は、 $\alpha\text{-Fe}$ 相は合金鑄片の冷却速度の遅い位置に現れる。例えば、単ロールを用いたストリップキャスト法で合金鑄片を製造する場合、 $\alpha\text{-Fe}$ 相はフリー面(ロール冷却面でない面)に現れる。 $\alpha\text{-Fe}$ 相を含有する場合は、 $\alpha\text{-Fe}$ 相は $3\mu\text{m}$ 以下の粒径で析出することが好ましく、体積率で5%未満であることが好ましい。

#### 【0030】

本発明の希土類磁石用原料合金鑄片は、微細な等軸結晶粒、即ち、チル晶を含有しない方が好ましいが、磁気特性に大きな影響を及ぼさない範囲で含有していてもよい。チル晶は、合金鑄片の冷却速度の大きい位置に現れる。例えば、1つの冷却ロールを用いたスト

リップキャストリング法で合金鋳片を製造する場合、チル晶はロール冷却面に現れる。チル晶を含有する場合は、体積率で 5 % 未満であることが好ましい。

#### 【0 0 3 1】

本発明の希土類磁石は、上述の本発明の希土類磁石用原料合金鋳片を、粉碎、成形、焼結、時効処理することにより得ることができる。これらは公知の方法に準じて行なうことができる。

前記粉碎は、例えば、合金鋳片を水素吸蔵放出により粗粉碎した後、ジェットミル等で平均粒度 3 ~ 7  $\mu\text{m}$  まで微粉碎する方法等により行うことができる。2 合金法で行う場合は、粉碎前に、主相合金である本発明の希土類磁石用原料合金鋳片と粒界相合金を混合しておくことが好ましい。粒界相合金は、ストリップキャストリング法、モールド法等公知の方法で得られたものが使用できる。

微粉碎した粉末粒子は、単一の粉末粒子内に異なる結晶方位を有する結晶粒の存在が少ないほうが、得られる焼結磁石の配向性が高くなり、残留磁束密度が大きくなる。異なる結晶方位を有する結晶粒が存在する粉末粒子の割合を低くするには、合金鋳片中における結晶粒界の存在割合を低くする必要がある。

#### 【0 0 3 2】

前記成形は、例えば、前記粉碎粒子に、必要に応じてステアリン酸塩等のバインダーを加え、磁場中でプレス成形する方法等により行うことができる。

前記焼結は、例えば、前記成形体を真空又は不活性ガス雰囲気下、9 0 0 ~ 1 1 5 0  $^{\circ}\text{C}$  で 0. 5 ~ 5 時間加熱する方法等により行うことができる。

前記時効処理は、例えば、真空又は不活性雰囲気下、5 0 0 ~ 9 0 0  $^{\circ}\text{C}$  で 0. 5 ~ 5 時間加熱する方法等により行うことができる。

#### 【実施例】

##### 【0 0 3 3】

以下、実施例及び比較例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

##### 実施例 1

合金組成が、ネオジム 3 1. 5 質量%、ボロン 1. 0 質量% 及び残部鉄になるように、ネオジムメタル、フェロボロン及び鉄を配合し、アルゴンガス雰囲気中、アルミナるつぽを使用して高周波溶解炉で溶解した。

次いで、得られた温度 1 5 0 0  $^{\circ}\text{C}$  の合金溶湯をストリップキャストリング法によりタンディッシュを介して単ロールに供給し、周速 0. 8  $\text{m}/\text{s}$  で冷却凝固して、厚さ 0. 3 ~ 0. 4  $\text{mm}$  の合金鋳片を作製した。冷却ロール表面には、図 2 に示すような断面形状を有する突起部である凝固核生成部と凹部である凝固核生成抑制部が、ロールの回転方向に均一に連続的に線状に形成した純銅製の冷却ロールを使用した。断面の山形頂上部が線状の凝固核生成部となり、谷部には雰囲気のアルゴンガスが内包され線状の凝固核生成抑制部となる。頂上部の間隔、即ち、凹部の線幅は 1 2 0  $\mu\text{m}$  である。凹部の突起部頂上を基準とした深さは 2 0 0  $\mu\text{m}$  である。

次に、得られた合金鋳片に水素を吸蔵、放出させて粗粉碎し、その後ジェットミルで微粉碎し、平均粒子径約 5  $\mu\text{m}$  の粉末粒子を得た。この粉末粒子を 1 5 k O e の磁場中にて 2. 5 t o n /  $\text{cm}^2$  の圧力で成形した。得られた成形体を真空中 1 0 5 0  $^{\circ}\text{C}$  で 2 時間焼結した後、時効処理を 5 7 0  $^{\circ}\text{C}$  で 1 時間行なった。

得られた合金鋳片の R-rich 相の平均間隔、平均結晶粒径、得られた焼結磁石の残留磁束密度、保磁力、最大エネルギー積、使用した冷却ロールの特徴、凝固核生成抑制部の幅とともに表 1 に示す。得られた合金鋳片のロール回転軸方向に垂直な厚さ方向の断面を研磨後、光学顕微鏡及び偏光顕微鏡により組織観察した合金組織写真をそれぞれ図 8、図 9 に示す。

##### 【0 0 3 4】

##### 実施例 2 ~ 3

冷却ロールを表 1 に示す冷却ロールに変更した以外は実施例 1 と同様にして合金鋳片、

焼結磁石を作製し、各測定を行なった。結果を表 1 に示す。

【0035】

実施例 4

冷却ロール表面の形状は実施例 1 と同様であるが、凝固核生成部が純銅製で、凝固核生成抑制部を、炭化タングステンとニッケルの複合材（67 W/mK）を溶射することで形成した冷却ロールを使用した以外は、実施例 1 と同様にして合金鑄片、焼結磁石を作製し、各測定を行なった。その結果を表 1 に示す。

【0036】

比較例 1

冷却ロール表面を #150 の研磨紙により、研磨した純銅製の冷却ロールを使用した以外は実施例 1 と同様にして合金鑄片、焼結磁石を作製し、各測定を行なった。結果を表 1 に示す。冷却ロールの十点平均粗さは  $8.6 \mu\text{m}$  であった。また、得られた合金鑄片の長手方向に垂直な断面を光学顕微鏡及び偏光顕微鏡により観察した合金組織写真をそれぞれ図 10、図 11 に示す。

【0037】

比較例 2～3

冷却ロールを表 1 に示す冷却ロールに変更した以外は実施例 1 と同様にして合金鑄片、焼結磁石を作製し、各測定を行なった。結果を表 1 に示す。

【0038】

【表 1】

|      | 冷却部 | 低熱伝導部       | 低熱伝導部の幅<br>[ $\mu\text{m}$ ] | 山形頂上部の高さ<br>[ $\mu\text{m}$ ] | R-rich相の平均間隔<br>[ $\mu\text{m}$ ] | 結晶粒径<br>[ $\mu\text{m}$ ] | Br<br>[kg] | iHc<br>[kOe] | BHmax<br>[MGoe] |
|------|-----|-------------|------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|---------------------------|------------|--------------|-----------------|
| 実施例1 | 銅   | アルゴンガス      | 120                          | 200                           | 5.02                              | 51.3                      | 13.22      | 9.52         | 41.95           |
| 実施例2 | 銅   | アルゴンガス      | 250                          | 200                           | 6.23                              | 73.3                      | 13.26      | 9.51         | 42.08           |
| 実施例3 | 銅   | アルゴンガス      | 500                          | 200                           | 7.78                              | 91.3                      | 13.32      | 9.5          | 42.23           |
| 実施例4 | 銅   | 炭化タンゲステン複合材 | 500                          | 200                           | 6.31                              | 88.0                      | 13.29      | 9.51         | 42.13           |
| 比較例1 | 銅   | なし          | -                            | -                             | 3.98                              | 23.6                      | 13.12      | 9.52         | 40.35           |
| 比較例2 | 銅   | アルゴンガス      | 500                          | 20                            | 4.05                              | 25.2                      | 13.08      | 9.52         | 40.28           |
| 比較例3 | 銅   | アルゴンガス      | 20                           | 200                           | 4.12                              | 32.2                      | 13.1       | 9.5          | 40.3            |

【図面の簡単な説明】

【0039】

【図 1】 本発明に用いる冷却ロールを回転軸方向に平行でかつ軸を含むように切断した際の断面表層部の一実施形態を示す模式図である。

【図 2】 本発明に用いる冷却ロールを回転軸方向に平行でかつ軸を含むように切断した際の断面表層部の他の実施形態を示す模式図である。

【図 3】 本発明に用いる冷却ロールを回転軸方向に平行でかつ軸を含むように切断し

た際の断面表層部の別の実施形態を示す模式図である。

【図 4】本発明に用いる冷却ロールにおける凝固核生成部及び凝固核生成抑制部の表面パターンの一実施形態を示す模式図である。

【図 5】本発明に用いる冷却ロールにおける凝固核生成部及び凝固核生成抑制部の表面パターンの他の実施形態を示す模式図である。

【図 6】本発明に用いる冷却ロールにおける凝固核生成部及び凝固核生成抑制部の表面パターンの別の実施形態を示す模式図である。

【図 7】本発明に用いる冷却ロールにおける凝固核生成部及び凝固核生成抑制部の表面パターンの更に他の実施形態を示す模式図である。

【図 8】実施例 1 において得られた希土類磁石用原料合金鋳片の組織を光学顕微鏡により観察した合金組織写真の写しである。

【図 9】実施例 1 において得られた希土類磁石用原料合金鋳片の組織を偏光顕微鏡により観察した合金組織写真の写しである。

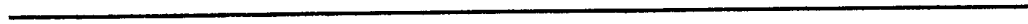
【図 10】比較例 1 において得られた希土類磁石用原料合金鋳片の組織を光学顕微鏡により観察した合金組織写真の写しである。

【図 11】比較例 1 において得られた希土類磁石用原料合金鋳片の組織を偏光顕微鏡により観察した合金組織写真の写しである。



【書類名】 図面

【図 1】



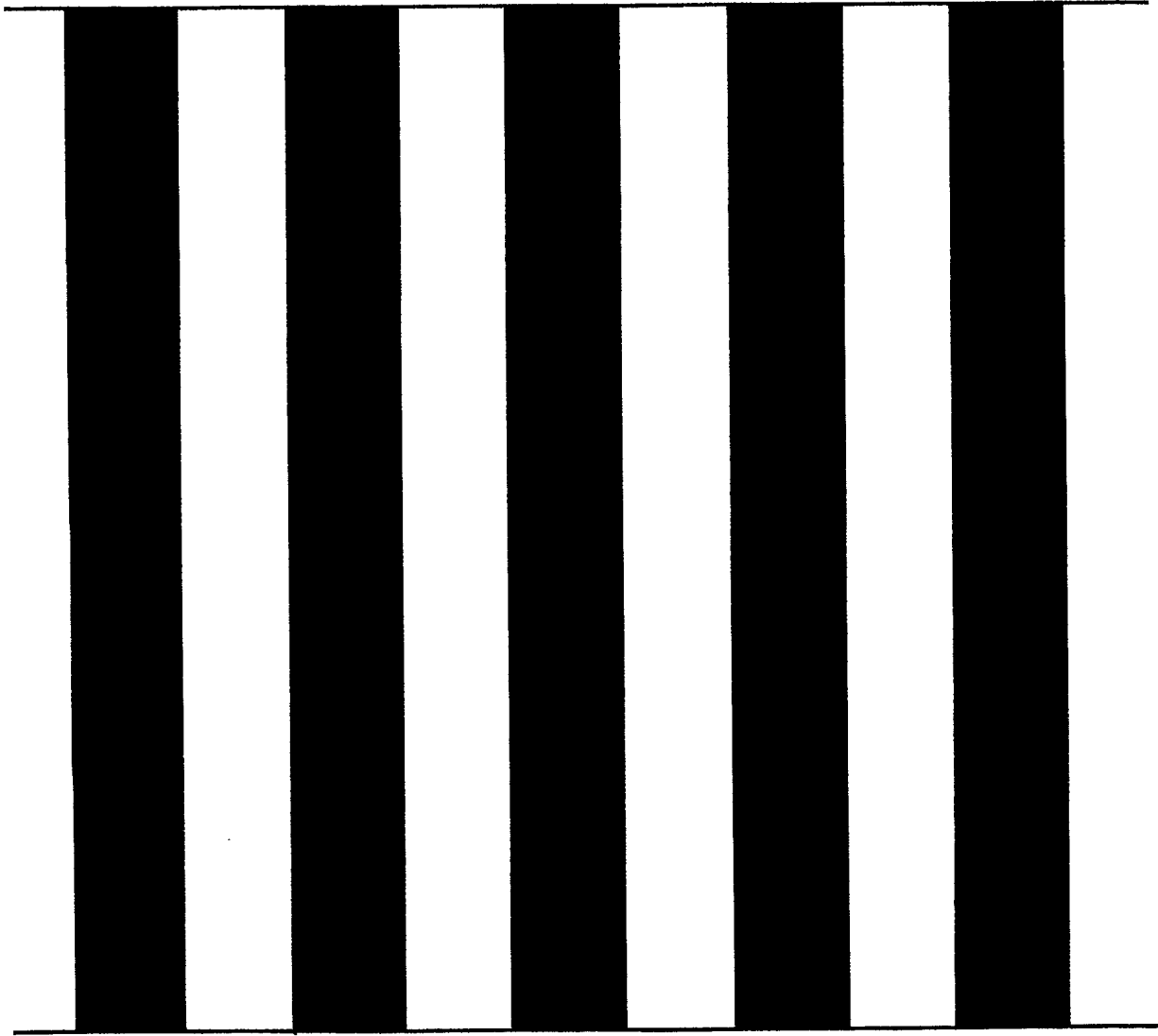
【図 2】



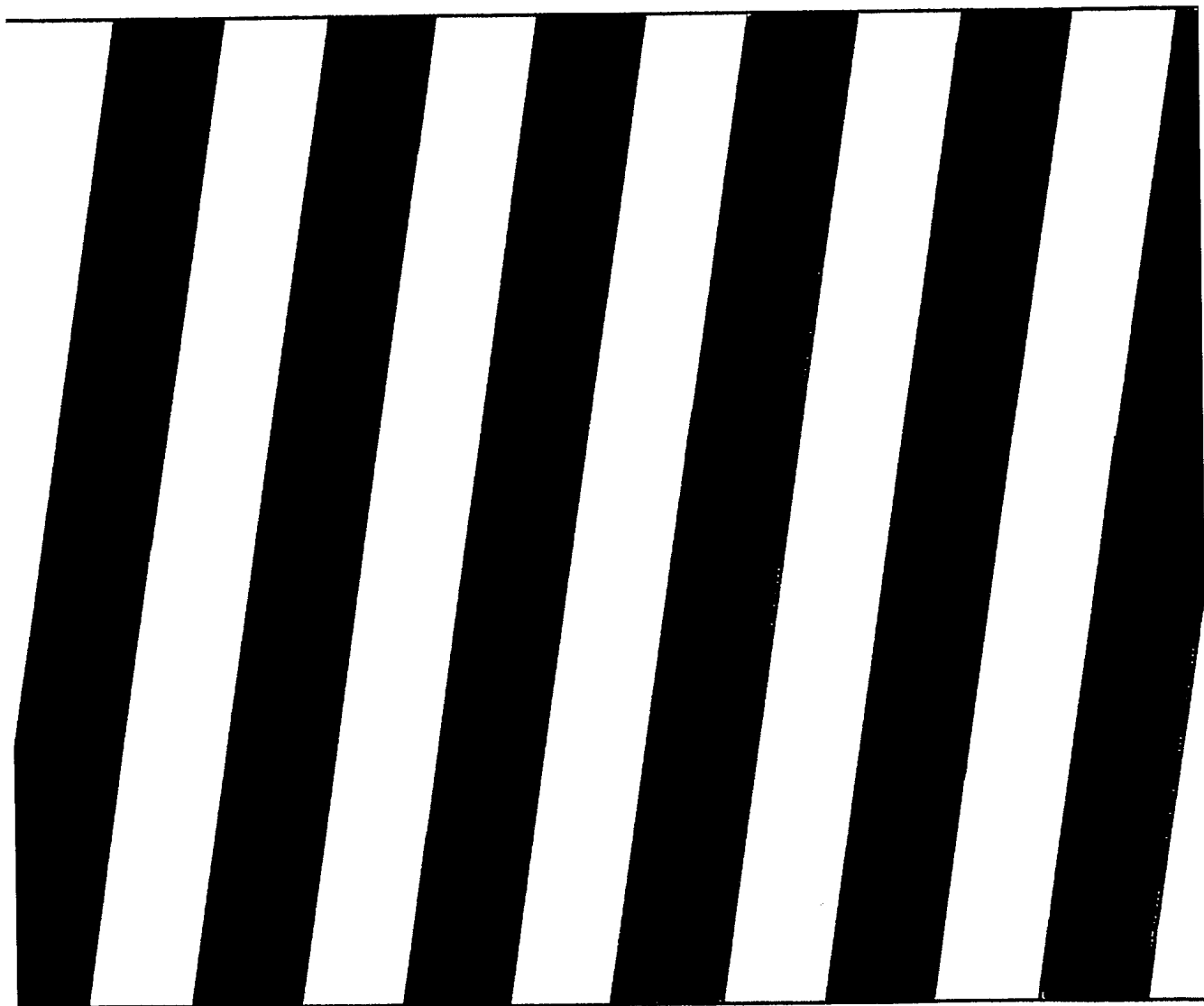
【図 3】



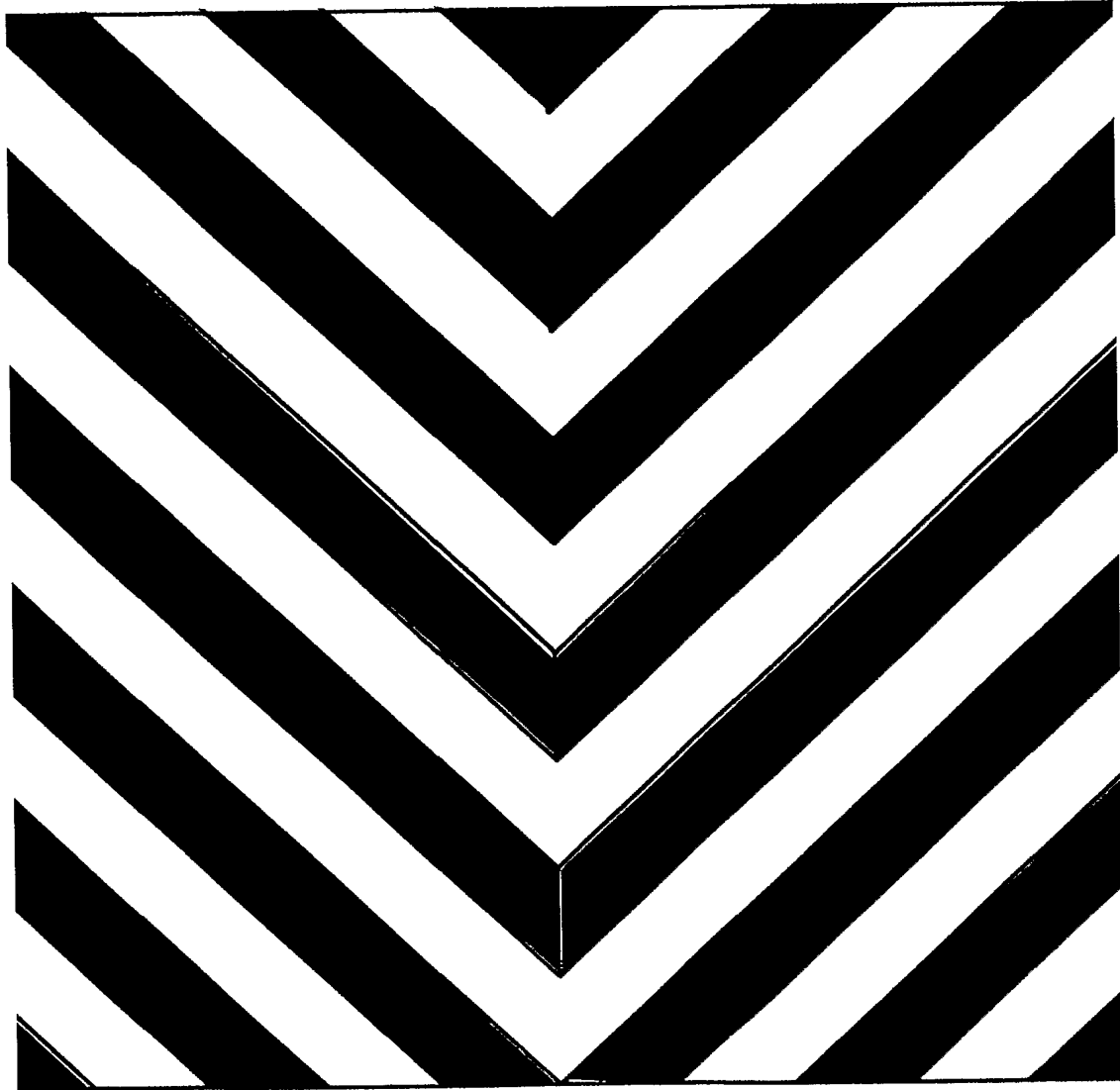
【図 4】



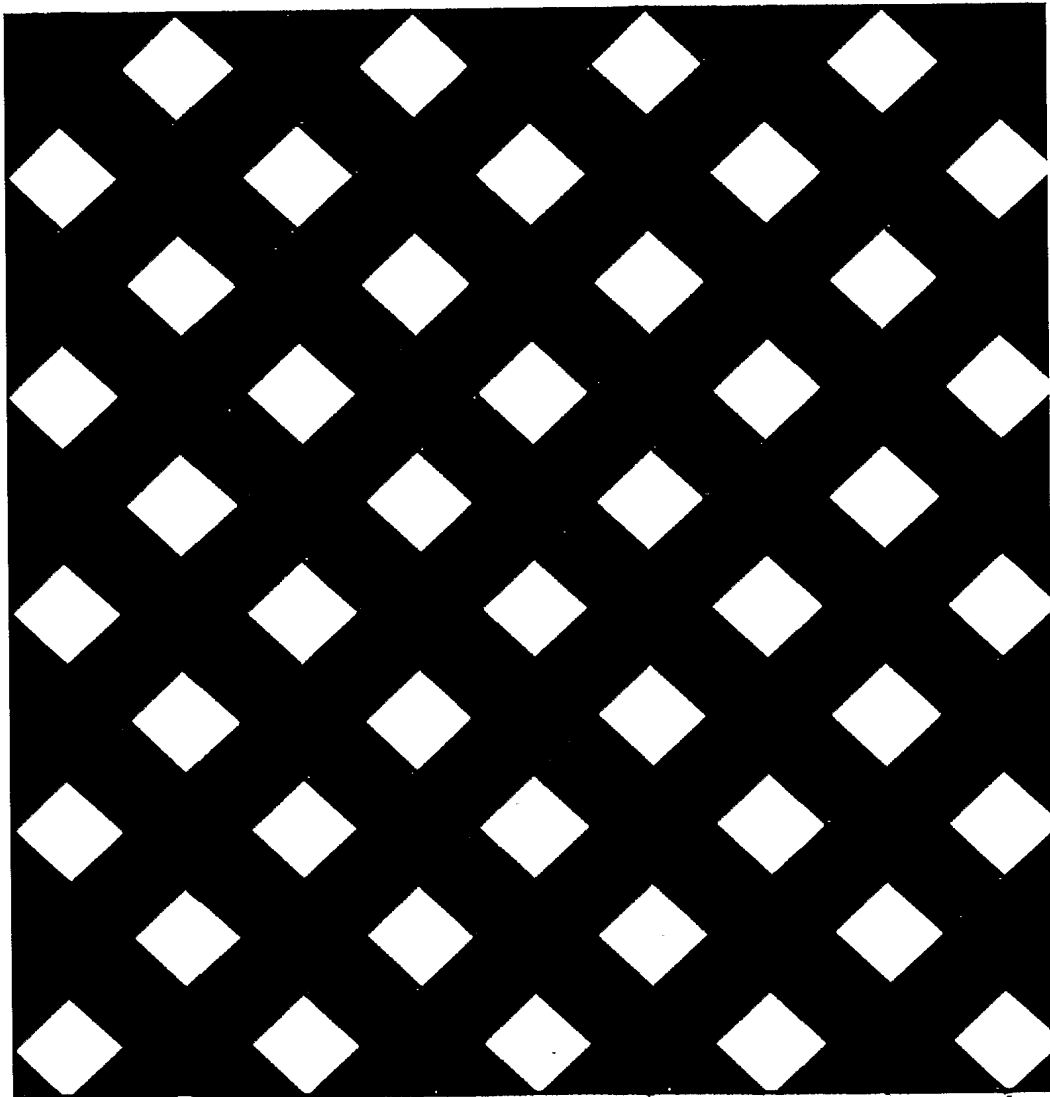
【図 5】



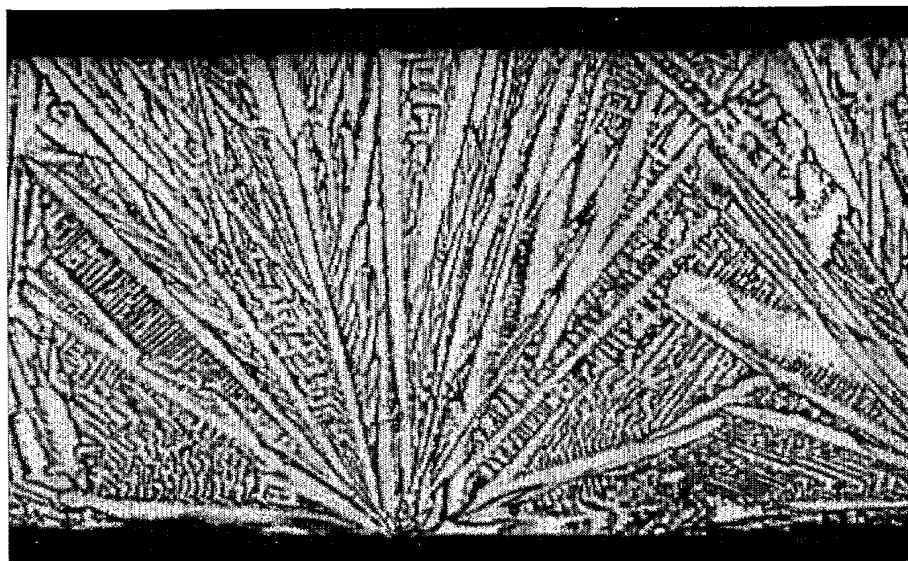
【図 6】



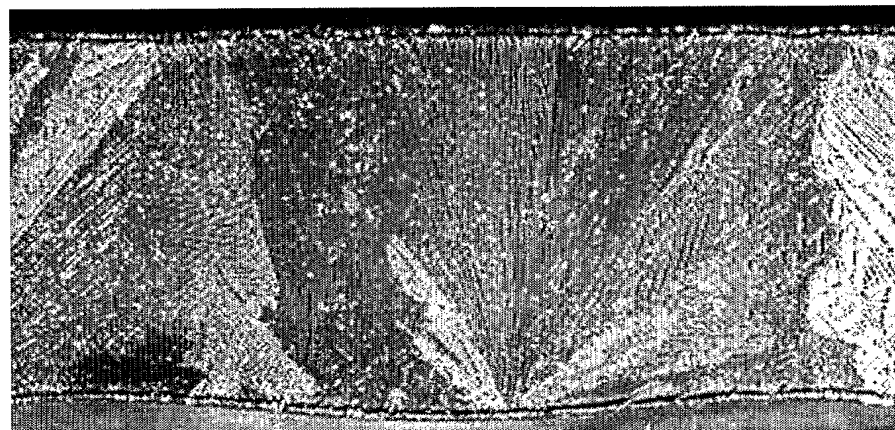
【図 7】



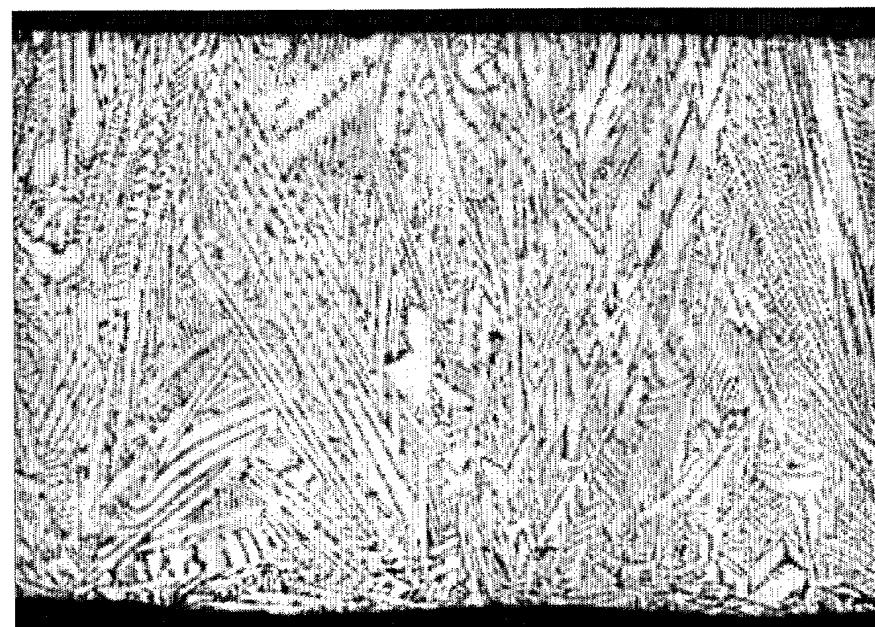
【図8】



【図9】



【図10】



【図 11】



## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 所望する結晶粒の大きさ、配向性、形状等を有する均質な合金組織を有する希土類磁石用原料合金鑄片の製造法、該合金鑄片を用いた磁気特性に優れる  $R_2Fe_{14}B$  系の希土類磁石、及び前記製造法に用いる冷却ロールを提供すること。

【解決手段】 本発明の希土類磁石用原料合金鑄片の製造法は、Yを含む希土類金属元素の少なくとも1種からなるR、B及びFeを含む残部Mからなる組成の合金溶湯を準備する工程(A)と、R-rich相、 $R_2Fe_{14}B$ 系主相からなるデンドライトを含み、平均結晶粒径が $50\mu m$ 以上の合金組織を生成させる条件で前記合金溶湯を冷却ロールに供給して冷却凝固させる工程(B)とを含み、前記冷却ロールが、表面にデンドライトの生成を抑制する線状の凝固核生成抑制部と、デンドライトを生成させる線状の凝固核生成部とを各々複数有し、且つ凝固核生成抑制部の線幅が $100\mu m$ より大きい領域を有することを特徴とする。

【選択図】 なし



特願 2 0 0 4 - 1 6 0 3 5 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 7 6 6 6 0 ]

1. 変更年月日

2 0 0 0 年 4 月 2 5 日

[変更理由]

名称変更

住 所

兵庫県神戸市東灘区深江北町 4 丁目 1 4 番 3 4 号

氏 名

株式会社三徳